

500/1059
(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juli 2003 (10.07.2003)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/055928 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 12/42,
C09B 67/00, C09D 17/00

[DE/DE]; Weberbauergasse 2, 83395 Freilassing (DE).
KRÄMER, Inge [DE/DE]; Wettersteinring 32, 85354 Freising (DE). **SCHALL, Norbert** [DE/DE]; Am alten Brunnen 12 f, 85659 Forstern (DE). **COUTELLE, Helmut** [DE/DE]; Ismaninger Str. 66, 85356 Freising (DE). **HUTH, Sabine** [DE/DE]; Staudenrausstr. 11, 84034 Landshut (DE). **STEINMETZ, Alan** [US/US]; Woodfill Way, Louisville, KY 40205 (US). **SCHAUER, Thadeus** [DE/DE]; Waldenser Str. 56, 75382 Neuhengstett (DE). **GREISIGER, Heinz** [DE/DE]; Veit Stoss 11, 72768 Reutlingen (DE). **ENTENMANN, Mark** [DE/DE]; Hinterstrasse 57, 70734 Fellbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14419

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2002 (17.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 985.6 24. Dezember 2001 (24.12.2001) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DZIWOK, Klaus

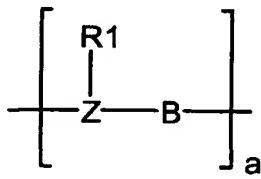
(74) Anwalt: REITZNER, Bruno; Splanemann Reitzner Baronetzky Westendorf, Rumfordstrasse 7, 80469 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COPOLYMERS CONTAINING AMINOPLAST UNITS AND USE THEREOF AS A DISPERSING AGENT OR STABILIZER

(54) Bezeichnung: AMINOPLASTEINHEITEN ENTHALTENDE COPOLYMEREN UND IHRE VERWENDUNG ALS DISPERGIER- ODER STABILISIERMITTEL



(57) Abstract: Disclosed are water-soluble aminoplast-ether copolymers of the following structural type:, in which Z represents an aminoplast unit on the basis of unsubstituted glycoluril or glycoluril that has been substituted with a reactive OR group (R representing an alkyl group, alkene group, alkyl ether group, or alkyl ester group, preferably a low alkyl group, for example a methyl group or ethyl group); B represents the remainder of an essentially water-insoluble polymer selected among poly-n-butyl acrylate, poly-n-butyl methacrylate, polyethyl acrylate, polytetrahydrofuran, polyethylmethacrylate, polymethylacrylate, polymethylmethacrylate, mostly aliphatic polycarbonate or mostly aromatic polycarbonate, most preferably among poly-n-butyl methacrylate or mostly aliphatic or aromatic polycarbonate with at least two functional groups which can react with the OR function of the aminoplast unit, preferably with a hydroxyl function; R1 represents the remainder of a hydrophilic organic compound with at least one functional group which can react with the OR function of the aminoplast unit, preferably with a hydroxyl function, while making an ether bond; and a equals at least 1. Also disclosed are a method for producing the inventive aminoplast-ether copolymers and the use thereof as a dispersing agent and a stabilizer.

WO 03/055928 A1

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden wasserlösliche Aminoplast-Ether-Copolymere des folgenden Strukturtyps:, wobei Z eine Aminoplasteinheit auf der Basis eines mit einer reaktiven OR-Gruppe (wobei R eine Alkyl-, Alkylen-, Alkylether-, oder eine Alkylestergruppe, vorzugsweise eine niedere Alkylgruppe z.B. eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeutet) substituierten oder unsubstituierten Glykolurils darstellt; B den Rest eines im wesentlichen wasserunlöslichen Polymers, ausgewählt aus Poly-n-butylacrylat, Poly-n-butylmethacrylat, Polyethylacrylat, Polytetrahydrofuran, Polyethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Polymethylmethacrylat, einem vorwiegend aliphatischen Polycarbonat oder einem vorwiegend aromatischen Polycarbonat mit mindestens zwei funktionellen Gruppen darstellt, die mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren können, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion; R1 den Rest einer hydrophilen organischen Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe darstellt, die unter Ausbildung einer Etherbindung mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren kann, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion, und a mindestens 1 ist. Beschrieben wird ferner ein verfahren zur Herstellung der vorstehenden Aminoplast-Ether-Copolymere sowie deren Verwendung als Dispergier- und Stabilisermittel.



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

Aminoplasteinheiten enthaltende Copolymeren und ihre Verwendung
als Dispergier- oder Stabilisiermittel

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige Aminoplast-Ether-Copolymeren, ein Verfahren zur deren Herstellung sowie deren Verwendung als Dispergier- oder Stabilisiermittel.

Die üblicherweise als Vernetzungsmittel bei der Härtung von Farben und Lacken oder Polymeren eingesetzten Aminoplasteinheiten können zum Verknüpfen chemisch unterschiedlicher Strukturen eingesetzt werden. So können entsprechende Produkte mit Alkyl-, Ether-, Ester-, Amin- oder Urethangruppen hergestellt werden.

Nach Römpf Lexikon: Lacke und Druckfarben, 1998, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 148, sind Dispergiermittel grenzflächenaktive Substanzen, die das Dispergieren eines pulverförmigen Stoffes, z. B. eines Pigments oder Füllstoffes, in einem

flüssigen Dispergiermedium erleichtern, indem sie die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Komponenten erniedrigen. Dispergiermittel erleichtern das mechanische Aufbrechen von Agglomeraten in Primärteilchen. Weiterhin schützen Dispergiermittel die gebildeten Primärteilchen durch Ausbildung einer Schutzkolloidhülle oder einer elektrochemischen Doppelschicht gegen Reagglomeration oder Flockung. Werden gezielt Maßnahmen gegen Flockung oder gegen Sedimentation ergriffen, die zu einer sterischen und/oder elektrostatischen Stabilisierung der Pigmentteilchen untereinander führen, spricht man von Stabilisiermitteln. Stabilisierte Pigmente zeigen weniger Neigung zum Absetzen. Dispergiermittel erleichtern bei der Herstellung von Farben und Lacken die Einarbeitung von Pigmenten und Füllstoffen, die als wichtige Formulierungsbestandteile das optische Erscheinungsbild und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Beschichtungen bestimmen. Darüber hinaus können Dispergiermittel die Verträglichkeit zwischen chemisch unterschiedlichen Polymertypen erhöhen.

Die US-A-5,629,373 und US-A-5,914,373 beschreiben wasserlöslichen Aminoplast-Ether-Copolymere mit polaren Basispolymereinheiten und polaren Seitenketten, die als wasserlösliche assoziativ wirkende Verdickungsmittel verwendet werden.

Die WO 02/12363 A1 (Stand der Technik nach Art. 53(2) EPÜ) beschreibt eine Sonderform der in der US-A-5,914,373 beschriebenen Assoziationsverdicker. Durch Verwendung einer bestimmten hydrophobierenden Verbindung (Tristyrylphenolethoxylat) wird erreicht, dass wässrige Bautenfarben oder Latexfarben eine besondere Stabilität beim Abtönen mit Farbkonzentraten aufweisen.

Der Ausdruck "Assoziativverdicker" wird auf Seite 1, letzter Absatz erklärt als:

"...is recognized in the art to mean a nonionic hydrophobically modified water-soluble polymer ...".

Auf Seite 12, Zeile 6 nach den Formeln ist angegeben, dass die am meisten bevorzugte, hydrophobe, angehängte Gruppe Tristyrylphenol ist. Auch hier richtet sich die Anwendung ganz klar auf eine wässrige Farbe. Beschrieben wird ein Sonderfall der ersten Druckschrift.

Die vorliegende Erfindung ist im Gegensatz zu den beiden genannten Druckschriften wesentlich weitergehend.

Gemeinsam ist allen, dass auf der Basis der Aminoplast-Technologie überwiegend lineare Polymere hergestellt werden können. Im vorliegenden Fall wurde aber zum ersten Mal erkannt, dass es sich um eine Propfpolymer-Technik handelt, die durchaus weitere Möglichkeiten bietet. Dies ist auch auf Seite 8, Abs. 1, dargelegt. Es ist richtig, dass die erfinderische Tätigkeit nicht darin liegt, dass lineare, aminoplast-verknüpfte Ketten hergestellt werden, sondern darin, dass jetzt auch die "inversen" Formen, d.h. Polymere mit wasserunlöslichen Basis- oder Grundpolymerketten und hydrophilen Endgruppen beansprucht werden, die vor allem auch in vollkommen polaren Medien eingesetzt werden können. Mischformen sind ebenfalls denkbar, wobei die zu erzielende Wirkung im Regelfall nichts mit der Verdickungswirkung (assoziative Verknüpfung), sondern eher mit einer Oberflächenbe netzung zu tun hat.

Dispergiermittel für Pigmente bzw. diese enthaltende Pigmentzusammensetzungen sind beispielsweise in der DE 199 04 603 A1, DE 198 36 253 C1, DE 199 05 269 A1, WO 97/26984 und der EP-A-0 879 860 beschrieben.

Gemäß dem Stand der Technik erfolgt die Stabilisierung von Pigment- und Füllstoff-Dispersionen in lösemittelhaltigen Systemen im wesentlichen durch sterische Hinderung, in wässrigen Systemen vorwiegend elektrochemisch. Insbesondere in wässrigen Systemen können bei der Herstellung und Verarbeitung zahlreiche Probleme auftreten, die in Juan M. Oyarzún, Handbuch der Pigmentverarbeitung, Vincentz-Verlag, 1998, beschrieben sind:

- schwierige Einarbeitung der Pigmente, schlechte Benetzung
- Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften
- Sedimentbildung
- Ausschwimmen von Pigmenten
- geringe Verträglichkeit mit diversen Bindemitteln
- mangelnde Hydrolysebeständigkeit
- ausreichende Wirksamkeit erst bei hoher Dosierung
- geringer Glanz, geringes Deckvermögen, ungenügende Farbstärke
- schlecht reproduzierbare Farbtöne.

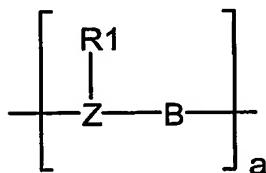
Üblicherweise kommen anionische, kationische, nichtionische oder amphotere Dispergiermittel, gegebenenfalls in polymerer Form, zum Einsatz. Insbesondere in wässrigen Systemen werden Additive auf Basis von Mineralölen, Polyacrylaten, modifizierten Siliconen und Alkylphenoxyethoxylaten eingesetzt. Mineralöle vermindern jedoch den Glanz und die Transparenz der Beschichtung und neigen zur Separation in niedrig pigmentierten Systemen. Nachteilig an abgewandelten Naturstoffen ist ihre geringe Wasserbeständigkeit und Biostabilität. Die heute im Vordergrund stehenden Polyacry-

late beeinflussen z. T. die Wasserfestigkeit, Glanz und Transparenz negativ. Der Einsatz von Alkylphenolethoxylaten ist ökotoxikologisch bedenklich während Silicone z. T. Zwischenhaftungs- und Kraterprobleme zeigen (Schmitz et al., Farbe&Lacke, 3/2000).

Auch in Hinblick auf eine universelle Verwendbarkeit wie z.B. die Verträglichkeit mit modernen wässrigen Bindemittelsystemen (leicht mischbar, Flokkulationsstabilität) sind die dem Stand der Technik gemäßen Dispergiermittel noch zu verbessern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und neue Dispergiermittel und Stabilisiermittel bereitzustellen, die einfach herzustellen sind und insbesondere in wässrigen Systemen außergewöhnlich gute Anwendungseigenschaften zeigen. Positiv beeinflusst werden sollte die Viskositätsstabilität von Pasten, die Farbstärke und die Wasserfestigkeit der daraus hergestellten Beschichtungen. Ferner sollte die Flockung und Aggregation vermieden werden. Darüber hinaus sollten Produkte eingesetzt werden, die keine Colosemittel enthalten und universell einsetzbar sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Aufgabe des Dispergierens und Stabilisierens durch wasserlösliche Aminoplast-Ether-Copolymere des folgenden Strukturtyps gelöst wird:



wobei

Z eine Aminoplasteinheit auf der Basis eines mit einer reaktiven OR-Gruppe (wobei R eine Alkyl-, Alkylen-, Alkylether-, oder eine Alkylestergruppe, vorzugsweise eine niedere Alkylgruppe z.B. eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeutet) substituierten oder unsubstituierten Glykourils darstellt;

B den Rest eines im wesentlichen wasserunlöslichen Polymers, ausgewählt aus Poly-n-butylacrylat, Poly-n-butylmethacrylat, Polyethylacrylat, Polytetrahydrofuran, Polyethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Polymethylmethacrylat, einem vorwiegend aliphatischen Polycarbonat oder einem vorwiegend aromatischen Polycarbonat, und besonders bevorzugt aus einem Poly-n-butylmethacrylat oder einem vorwiegend aliphatischen oder aromatischen Polycarbonat mit mindestens zwei funktionellen Gruppen darstellt, die mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren können, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion;

R1 den Rest einer hydrophilen organischen Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe darstellt, die unter Ausbildung einer Etherbindung mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren kann, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion, und

a mindestens 1 ist.

Das Molverhältnis R1 : B ist vorzugsweise größer als 1, insbesondere größer als etwa 1,5 bis 4.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellt R1 den Rest von Methylcellulose, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Ethylen/Acrylsäure/Natriumacrylat-Copolymer, Polyalkylglykol, Polyvinylalkoholen oder Polyvinylpyrrolidon, bevorzugt den Rest eines methoxyterminierten Polyalkylglykols dar.

Vorzugsweise ist mindestens eine Seitenkette R1 wasserlöslich und über eine Etherbrücke mit der Zentraleinheit Z verbunden.

Besonders bevorzugt ist B hydrophob und/oder R1 ist hydrophil.

Der Index a kann 1 bis 1.000 sein. Im Regelfall liegt die mittlere Molmasse von Dispergiermitteln bei 1.000 bis 100.000, bevorzugt 2.000 bis 50.000, besonders bevorzugt bei 2.500 bis 40.000. Die erfindungsgemäßen Copolymeren sind vorzugsweise überwiegend linear.

Vorzugsweise hat R1 (Seitenketten des Copolymers) eine mittlere Molmasse von etwa 500 bis 30.000 g/mol, insbesondere von etwa 1.000 bis 20.000 g/mol, bevorzugt von etwa 1.500 bis 10.000 g/mol.

B hat vorzugsweise eine Molmasse von etwa 100 bis 30.000 g/mol, insbesondere von etwa 200 bis 20.000 g/mol, bevorzugt von etwa 300 bis 10.000 g/mol.

Weiterhin liegt die Gesamt-Molmasse der erfindungsgemäßen Amionoplast-Ether-Copolymere vorzugsweise zwischen etwa 1.000 und 100.000 g/mol, insbesondere zwischen etwa 2.000 und 50.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen etwa 2.500 und 40.000 g/mol.

Das Molverhältnis B : Z liegt vorzugsweise zwischen etwa 0,5 : 1 und 4 : 1. Das Molverhältnis Z : R1 liegt vorzugsweise zwischen etwa 1 : 0,25 und 1 : 5. Das Molverhältnis R1 : B ist größer als 1 und beträgt vorzugsweise etwa 1,5 bis 4 : 1.

Beispiele erfindungsgemäßer Ppropfcopolymere sind in Fig. 2.1 bis 2.3 dargestellt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren kann nach bekannten Verfahren, z.B. nach der US-A-5,914,373 in 10 bis 60%-iger Lösung eines alkylierten Benzols (Toluol oder Xylol) durchgeführt werden. Im allgemeinen wird die Aminoplasteinheit Z mit den organischen Verbindungen, aus denen sich die Reste B und R ableiten, bzw. mit Präpolymeren hieraus unter saurer Katalyse in Lösung oder ohne Lösungsmittel zur Reaktion gebracht, wobei vorzugsweise ein Eintopf-Verfahren angewendet wird.

Die Herstellung von analogen Aminoplast-Systemen ist auch in der DE-A-100 38 147 sowie in der US-A-5,627,232 beschrieben, die hiermit ausdrücklich durch Bezugnahme in die Beschreibung aufgenommen werden, wobei die polyfunktionelle Aminoplasteinheiten Z mit mono- und polyfunktionellen organischen Verbindungen (R1 und B) unter Säurekatalyse reagieren.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die gewünschten Copolymeren durch eine Eintopfreaktion in analoger Weise hergestellt werden können. Dazu werden die Edukte in 15 bis 35%-iger Lösung bezüglich eingesetzter Monomere (Summe Edukte), insbesondere in 20 bis 30%-iger Lösung bei Temperaturen von etwa 60 bis 140°C, vorzugsweise von etwa 70 bis 130°C, in Lösung oder ohne Lösemittel (in Masse) zur Reaktion gebracht. In der Regel werden Restmengen an Wasser mit einem inerten Lösemittel, wie z.B. Toluol oder Xylol, oder durch Anlegen von Vakuum entfernt. Um das bei der Reaktion gebildete niedermolekulare Kondensationsprodukt einfacher zu entfernen (z. B. Methanol, Butanol), ist die Zugabe eines inerten Lösemittels, wie Toluol, Xylol oder einer Benzinfraktion, oder aber Evakuieren empfehlenswert. Als Initiator werden üblicherweise Säuren, z. B. Sulfonsäuren, zugegeben. Die optimale Zusatzmenge liegt zwischen etwa 0,2 und 10 Gew.-%, be-

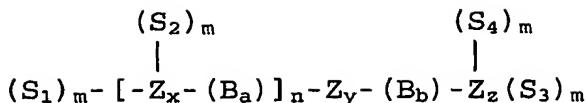
vorzugt zwischen etwa 0,2 und 7,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der funktionellen Monomere. Die Reaktion wird unter reduziertem Druck durchgeführt, wobei beim Arbeiten mit Lösemittel das durch azeotrope Destillation entfernte Lösemittel ständig durch frisches Lösemittel ersetzt wird.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird nach einer Reaktionszeit von etwa 2 bis 10h, bevorzugt etwa 2,5 bis 8h, ein Neutralisationsmittel, z.B. ein Amin, zugegeben, um Molmassen der Copolymeren von etwa 2.000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt etwa 2.500 bis 40.000 g/mol, zu erhalten.

Das Fortschreiten der Reaktion kann durch Bestimmen der Viskosität oder durch Bestimmung des Gehalts an niedermolekularem Kondensationsprodukt ermittelt werden. Die Produkte der Reaktion sind flüssig oder thermoplastisch und wasserlöslich.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Bereitstellung von Dispergier- und Stabilisierungsmitteln für Pigmente oder Füllstoffe. So wurde überraschenderweise gefunden, dass hierzu die erfindungsgemäßen Aminoplast-Ether-Copolymeren, in denen Z ein Glykouril darstellt, und B, R₁ und a wie vorstehend definiert sind, unerwartet gute Eigenschaften aufweisen. Die bevorzugt eingesetzten erfindungsgemäßen Aminoplast-Ether-Copolymeren sind wasserlöslich und können besonders vorteilhaft in wässrigen Systemen eingesetzt werden.

Weiterhin wurde überraschenderweise gefunden, dass auch die wasserlöslichen Ppropfpolymere oder -copolymere der nachstehenden, etwas allgemeineren Formel vorteilhafte Dispergier- und Stabilisierungsmittel für Pigmente oder Füllstoffe darstellen:



worin (B_a) bis (B_b) gleiche oder voneinander verschiedene überwiegend unpolare Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; Z_x bis Z_z gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; (S_1) bis (S_4) gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten; $m = 1$ bis 100 , vorzugsweise 2 bis 50 , insbesondere 2 bis 20 , und n eine ganze Zahl von 0 bis 500 , vorzugsweise 1 bis 100 , insbesondere 1 bis 50 bedeuten und die Struktur durch polare Endgruppen abgesättigt ist.

Derartige Ppropfpolymere bzw. -copolymere sind auch in der DE-A-100 38 147 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung hier durch ausdrückliche Bezugnahme in die Beschreibung aufgenommen wird.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass besonders gute Dispergiermittel, insbesondere für wässrige Systeme, erhalten werden können, wenn m 11 bis 100 , insbesondere 12 bis 50 und besonders bevorzugt 12 bis 20 bedeutet.

Die Hauptkette des Ppropfpolymers oder -copolymers ist im wesentlichen ein lineares Molekül. Dieses wird dadurch erzeugt, dass mindestens ein bifunktionelles Molekül polymerisiert oder polykondensiert wird, z.B. ein Diisocyanat, ein Diester, eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid, ein Diol, ein Lacton, ein Lactam, oder eine andere bifunktionelle Verbindung aus der Gruppe der Silane oder Siloxane.

Im einfachsten Fall sind die "Seitenketten" die unterschiedlichen endständigen Gruppen (terminierende Endgruppen). Bei Ppropfpolymeren oder -copolymeren mit einem sehr hohen Molekulargewicht reicht aber die Modifizierung über die Endgruppen nicht aus, um die molekularen Eigenschaften dieser Produkte wesentlich zu ändern. Dies ist nur bei relativ geringen Molekulargewichten zu erwarten, z.B. von 10.000 bis 100.000 g/mol. Bei höhermolekularen Ppropfpolymeren oder -copolymeren ist die Einfügung von funktionellen Gruppen notwendig.

Die Herstellung der Ppropfpolymeren oder -copolymeren kann auf herkömmliche Art und Weise erfolgen, z.B. in Lösemitteln, in Wasser oder durch eine direkte Umsetzung der "Bausteine" mit oder ohne Hilfe eines Katalysators.

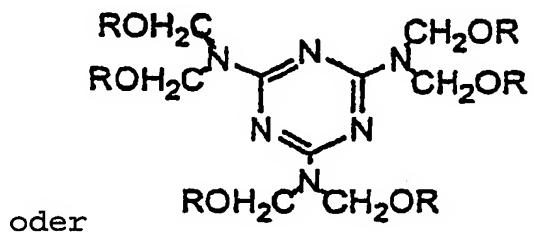
Durch eine entsprechende Auswahl der Seitenketten kann die resultierende HLB (hydrophile - lipophile Bilanz) gezielt eingestellt werden. Ist das Medium, für das das neuartige Ppropfcopolymer hergestellt wird, überwiegend hydrophil, so wird das Grundpolymer ebenfalls aus der Klasse der überwiegend hydrophilen Polymeren ausgewählt (z.B. Polyethylenglykol (PEG) im Beispiel B der US-A-5,267,232).

Ist das Einsatzgebiet aber ein vollkommen unpolares Medium, wie zum Beispiel ein Polyethylen oder Polypropylen, so wird ein überwiegend unpolares Basispolymer verwendet, z.B. ein langkettiger und endständiger Diol oder ein Polyethylenwachs mit endständigen OH-Gruppen.

Für teilweise hydrophile und hydrophobe Systeme lässt sich auch ein entsprechend angepasstes Grund- oder Basispolymer auf der Basis von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Po-

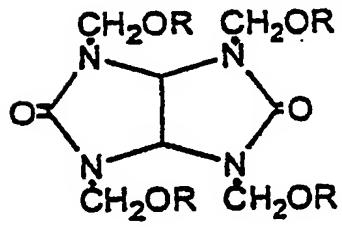
lyt tetrahydrofuran oder Kombinationen bzw. Blockpolymere hier-
von einsetzen, das die entsprechenden Polaritäten über das
Grund- oder Basispolymer einbringt.

Vorzugsweise ist die Aminoplast-Zentraleinheit aus Monomeren
der Formeln

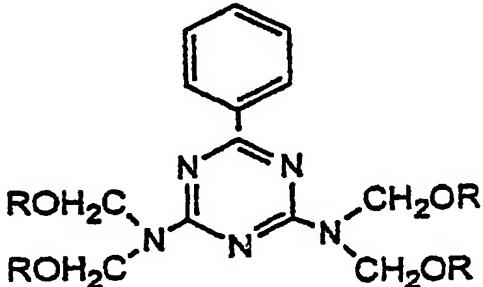


Harnstoff-Formaldehyd

Melamin-Formaldehyd



oder



Glycoluril

Benzoguanamin

aufgebaut, worin R eine niedere Alkylgruppe, vorzugsweise ei-
ne Methyl- oder Ethylgruppe, darstellt.

Die Basis- oder Grundpolymerkette (B_a) bis (B_c) stellt vor-

zugsweise eine Polyalkylen-, z.B. eine Polyethylen- oder Polypropylen-; eine Polyoxyalkylen-, z.B. eine Polyoxyethylen- oder eine Polyoxy(ethylenbutylen)-; eine Polyurethan-, eine Polyoxyacrylat- oder -methacrylat, eine Polycarbonat- und/ oder eine Polysiloxan-Gruppierung dar.

In den erfindungsgemäßen Ppropfpolymeren oder -copolymeren können die Seitengruppen (S_1) bis (S_3) aus hydrophoben und/ oder hydrophilen Seitengruppen ausgewählt werden, insbesondere aus einseitig alkylterminierten Polyethylen/Polypropylen-Copolymeren, gesättigten oder ungesättigten C_9 - C_{36} -Alkyl-ethoxylaten, $CH_3-O-[CH_2-CH_2-O-]_pH$, $Alk-O-[CH(CH_3)CH_2O-]_pH$, oder $CH_3-(CH_2)_nCH=CH-(CH_2)_m-CH_2OH$ ($n, m, p = 1$ bis 500). Diese Seitengruppen sind auch als R1 brauchbar.

Vorzugsweise stellt in den Ppropfpolymeren oder -copolymeren n eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 100, z.B. von 1 bis 50, dar.

In den erfindungsgemäßen Ppropfpolymeren oder -copolymeren können die Basis- oder Grundpolymerketten (B_a) bis (B_b) im wesentlichen polar und die Seitenketten (S_1) bis (S_4) im wesentlichen unpolar sein, oder umgekehrt. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Ppropfpolymeren oder -copolymere in fester oder flüssiger Form vorliegen und die vorstehend zu den erfindungsgemäßen Aminoplast-Ehter-Copolymeren angegebene Molarmasse aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren auf Aminoplastbasis eignen sich, wie vorstehend erwähnt, überraschend gut als Dispergier- und/oder Stabilisiermittel für Pigmente und/oder Füllstoffe, u. a. insbesondere zur Herstellung von Pigmentkon-

zentraten für wässrige Systeme. Dabei wird das Dispergier- und/oder Stabilisiermittel zusammen mit den zu dispergierenden Pigmenten und/oder Füllstoffen, gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösemittel und/oder Wasser, gegebenenfalls mit Bindemitteln und gegebenenfalls mit üblichen Lackhilfsmitteln homogenisiert. Die vorstehend beschriebenen Copolymeren können darüber hinaus zur Herstellung eines Überzugsmittels verwendet werden, wobei ein Bindemittel, gegebenenfalls ein Lösemittel, Pigmente und/oder Füllstoffe, das Copolymeren und gegebenenfalls Hilfsstoffe zusammen dispergiert werden. Die erfindungsgemäßen Copolymeren gemäß Anspruch 1 stellen eine neuartige Klasse an Dispergiermitteln mit unerwartet guten Eigenschaften für wässrige Systeme bereit.

Zur Herstellung wässriger Pigmentpasten werden nach einer bevorzugten Ausführungsform 0,1 bis 100 Gew.-% der erfindungsgemäßen Copolymeren, bevorzugt 0,2 bis 80 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Pigmente). Dies ist aber von der zu belegenden Oberfläche des zu belegenden Feststoffs abhängig. Ruß benötigt sehr viel mehr Dispergiermittel als z.B. TiO₂. Die Dispergiermittel werden in der Regel in Gegenwart von Lösemitteln und/oder Wasser auf die Feststoffe aufgebracht. Sie können aber auch direkt auf die zu dispergierenden Feststoffe aufgebracht werden. Dazu können die Copolymeren mit den zu dispergierenden Pigmenten gemischt werden oder direkt dem Dispergiermedium (Wasser, gegebenenfalls Glykoletherzusätze) vor oder gleichzeitig mit der Zugabe der Pigmente und gegebenenfalls anderer Feststoffe gelöst werden.

Die erfindungsgemäßen Dispergiermittel oder Stabilisiermittel eignen sich besonders zur Herstellung von Pigmentkonzentraten. Wässrige, hochkonzentrierte, pump- und fließfähige Pigmentpräparationen lassen sich auf einfache Weise herstellen, indem das

erfindungsgemäße Copolymer gegebenenfalls mit einer weiteren Komponente in Wasser gelöst wird, das Pigment unter Rühren zugegeben wird und bis zur Erzielung der gewünschten Feinheit und Konsistenz dispergiert wird. Eine weitere Methode besteht darin, ein Pigment oder einen Füllstoff mit dem erfindungsgemäßen Copolymer zu mischen; die Mischung kann bei Bedarf in Wasser dispergiert werden. Des Weiteren kann ein wässrig-feuchter Pigmentfilterkuchen mit dem erfindungsgemäßen Copolymer versetzt werden und z.B. mit einem Dissolver in den Pigmentfilterkuchen eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Dispergiermittel oder Stabilisermittel können für beliebige Pigmente und Füllstoffe eingesetzt werden. Beispiele von zu dispergierenden Pigmenten sind dem Fachmann geläufig und beispielsweise in der DE-A-199 04 603 auf den Seiten 6 und 7 offenbart, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Unter die zu dispergierenden Feststoffe (Füllstoffe), bei denen die erfindungsgemäßen Copolymere eingesetzt werden können, fallen, ohne hierauf beschränkt zu sein, die dem Fachmann bekannten organischen und anorganischen Pigmente, die sowohl dem Pigment Handbook, Vol. 1-3, John Wiley & Sons, New York, 1988, als auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band 5, Vol. 20 zu entnehmen sind.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden nicht-beschränkenden Beispiele veranschaulicht; es zeigen:

Fig. 1 Beispiele für Aminoplast-Zentraleinheiten (Z), entsprechend der allgemeineren Definition von Anspruch 20;

Fig. 2.1 bis 2.3 bevorzugte Copolymeren gemäß Anspruch 1, wobei b, c, d und e eine beliebige ganze Zahl, vorzugsweise von 1 bis 100, insbesondere von 1 bis 50 darstellen, und e vorzugsweise wie a (vgl. oben) definiert ist. B, c, d und e können auch 0 sein, wenn mindestens eines von ihnen 1 ist.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1 (in Lösung)

In einem Reaktionsgefäß werden 17 g Polytetrahydrofuran mit einer Molmasse von 2.900 (PolyTHF 2.900; BASF), 3,73 g Glykouril (Powderlink® 1174; Fa. Cytec), 87,93 g Monomethoxyethylenglykol mit Molmasse 5000 und 400 ml Toluol eingewogen, unter Stickstoff auf 135°C erwärmt und Feuchtigkeitsspuren durch azeotrope Destillation entfernt. Nach 1 Std. wird die Reaktion durch Zugabe von 0,48 g Nacure 5076 (70% Dodecylbenzolsulfonsäure in Isopropanol, Worlee) unter 530 mbar Vakuum und kontinuierlichem Zutropfen von frischem Toluol gestartet. Durch gaschromatographische Untersuchung des Destillats hinsichtlich der enthaltenen Methanolmenge lässt sich der Reaktionsverlauf verfolgen. Nach einer Reaktionszeit von etwa 5 Std. ist der Umsatz quantitativ, und die Reaktion wird durch Zugabe von 0,31 g Triethanolamin (Firma Acros) gestoppt. Man lässt 10 min unter Stickstoff nachreagieren, gießt die viskose, klare Lösung in Schalen und trocknet das Produkt bei 60°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Massenkonstanz. Aus der gelchromatographischen Untersuchung ergibt sich für das erhaltene Polymerisat ein M_n -Wert von 19 100 (Kalibrierung gegen Polystyrol/THF) bei einem M_n/M_w -Verhältnis von 1,42. Durch Auswertung der Peakfläche des Monomeren ergab sich ein Restmonomergehalt von 10%.

Beispiel 2 (in Masse)

In einem Sigma-Mischer werden 1700 g Polytetrahydrofuran (PolyTHF 2.900; BASF), 373 g Powderlink® 1174 (Fa. Cytec) und 8793 g Polyglykol M 5000 S (Clariant) eingewogen. Die Edukte werden bei 105°C, 40 mbar Vakuum und Röhren mit 30 Upm etwa 3 Std. getrocknet, bis kein Gas mehr auftritt. Das Vakuum wird mit Stickstoff gebrochen und die Reaktion wird durch Zugabe von 48 g Nacure® 5076 (70% Dodecylbenzolsulfonsäure in Isopropanol, Worlee) gestartet. Unter Vakuum wird mit 30 Upm geknetet. Das Reaktionsgemisch wird nach etwa 1,5 Std. Reaktionszeit hochviskos. Durch Zugabe von 31 g Triethanolamin (Acros) und 1 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Antioxidans) wird die Reaktion unter Stickstoff gestoppt. Das Produkt ist wachsartig und in Wasser löslich. Die Reaktionszeit ist wichtig für die Produkteigenschaften, wobei Reaktionszeiten von etwa 2 bis 10 Std., insbesondere 2,5 bis 8 Std., für Produkte mit Molmassen von 2.500 bis 40.000 bevorzugt werden.

Beispiele 3 bis 14

Es wurden weitere Copolymeren gemäß Beispiel 1 hergestellt, wobei die Stöchiometrie und die chemische Struktur der bifunktionellen bzw. monofunktionellen organischen Verbindungen variiert wurden. Die einzelnen Zusammensetzungen sind in Tabelle I angegeben, wobei folgende Abkürzungen verwendet werden:

THF: Polytetrahydrofuran
BA: Poly-n-butylacrylatdiol
MMA: Polymethylmethacrylatdiol
PC: Polycarbonatdiol
PPG: Polypropylenglykol

PEG: Polyethylenglykol

MPEG: Monomethoxypolyethylenglykol mit Molmasse 5000

MPEG2: Monomethoxypolyethylenglykol mit Molmasse 2000

HEEU: Hydroxyethylmethylenurethan

DMP: Dimethoxypropionsäure

Tabelle I

Beispiel	organische Verbindung B [mol]	organische Verbindung R1 [mol]	Powderlink 1174 [mol]	Initiator [mol]
1	THF 0,006	MPEG 0,018	0,012	0,0015
2	BA 0,010	MPEG 0,030	0,020	0,003
3	MMA 0,010	MPEG 0,030	0,020	0,003
4	PC 0,006	MPEG 0,018	0,012	0,002
5	PPG 0,015	MPEG 0,023 HEEU 0,023	0,030	0,007
6	PEG 0,015	MPEG 0,023 HEEU 0,023	0,030	0,007
7	THF 0,014	MPEG 2 0,041	0,028	0,0012
8	BA 0,010	MPEG 2 0,030	0,020	0,0014
9	MMA 0,023	MPEG 2 0,070	0,043	0,007
10	PC 0,015	MPEG 2 0,045	0,030	0,003
11	PPG 0,015	MPEG 2 0,023 HEEU 0,023	0,030	0,004
12	BA 0,020	MPEG 0,020	0,020	0,0024
13	PC 0,020	MPEG 0,020	0,020	0,0024
14	BA 0,020 DMP 0,020	MPEG 2 0,060	0,080	0,0030

Die Reaktionszeit lag zwischen etwa 2 und etwa 7 Stunden.

AnwendungsbeispieleBeispiel 15 (Pigmentpaste)

Zur Beurteilung der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden Pigmentkonzentrate ohne zusätzliches Bindemittel hergestellt und deren Viskosität bewertet, die ein Maß für die Dispergierbarkeit eines Feststoffs ist. Zur Herstellung der Pigmentpasten werden die erfindungsgemäßen Copolymeren (Bsp. 1 bis 14) 20%-ig in Wasser vorgelöst, mit Wasser und Hilfsstoffen gemischt und die Pigmente zugegeben. Die Dispergierung erfolgt nach Zugabe von Mahlkörpern (70 g Glasperlen mit 2 bis 3 mm) in einer Dispergiervorrichtung (Dispermat) mit Einfach-Teflonscheibe 20 min bei 8000 Upm mit Wasserkühlung. Man erhält fließfähige Pigmentpasten, die einem Weißlack (Acryllack, Akzo-Nobel) zugegeben wurden. Die Testformulierungen wurden aufgezogen und nach Rub-out Test beurteilt. Darüber hinaus wurde die Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Bindemitteln getestet. Dazu wurde 5% Additiv (Beispiele 1 bis 14 von Tabelle I; 20%-ig in Wasser) mit einem Pendraulikrührer (Typ LD50) mit gezahnter Dissolverscheibe (Stufe 1-2) in die Bindemitteldispersion eingerührt, aufgetragen und visuell beurteilt.

Die Viskosität der Pigmentpasten wurde mit dem Bohlin-CS-Viskosimeter (Bohlin Instruments) gemessen; die Farbmessung wurde mit dem Gerät TCS der Fa. BYK Gardner vorgenommen. Als Vergleichsadditiv diente Disperbyk 190 (BYK Chemie).

Formulierung der Weißpaste (Angaben in Gew.-Teile)

70,0	Titandioxid 2310 (Kronos)
8,8	Additivlösung, 40%ig
1,0	Entschäumer (BYK 024; BYK-Chemie)
15,8	Wasser

Formulierung der Blaupaste (Angabe in Gew.-Teile)

29,2 Heliogenblau L 7072 D (BASF)
29,2 Additivlösung, 40%ig bzw. 58,4 Additivlösung, 20%ig
0,8 Entschäumer (z.B. BYK 024, BYK Chemie)
0,3 Konservierungsmittel (z.B. Acticide SPX, Thor)
40,5 bzw. 11,3 Wasser

Formulierung der Eisenoxidpaste (Angaben in Gew.-Teile)

60,0 Eisenoxid (Bayferrox 130 M; Bayer AG)
10,5 Additivlösung (40%ig)
1,0 Entschäumer
28,5 Wasser

Prüflack

Weißlack-Fertigmischung (Acryllack, Akzo-Nobel)

ErgebnisseTabelle II

Pastenviskosität (mPa) bei Drehgeschwindigkeit D [s ⁻¹]				
Pigment	Beispiel	D=10 [s ⁻¹]	D=100 [s ⁻¹]	D=1000 [s ⁻¹]
Kronos 2310 24h oder 4 Wochen	Vergleich	426	191	98
	2	810	416	161
	4	1629	850	344
	8	1007	551	151
	12	532	204	102
Heliogenblau L7072 D nach 24 h	Vergleich	726	189	64
	2	397	255	154
	4	979	486	204
	8	50	42	35
	12	2998	892	293
Heliogenblau L7072 D nach 4 Wochen/ 40°C	Vergleich	542	156	69
	2	332	218	139
	4	781	403	205
	8	sedimentiert	-	-
	12	2376	771	273
Eisenoxid Bayferrox 130M nach 24h	Vergleich	617	145	48
	2	2195	411	97
	48	941	370	144
	8	1657	267	130
	14	1132	366	181
Bayferrox 130M nach 4 Wochen/ 40°C	Vergleich	710 Bodensatz	177	62
	2	3521 Bodensatz	584	123
	4	1443	528	185
	8	2003	374	144
	14	1200	388	185

Tabelle III

Farbmessung der Abmischung Pigmentkonzentrat/Weißlack 1/99				
	Beispiel	Helligkeit L*	Delta E nach Rub-out*	
Heliogenblau L7072 D (welches 24h oder 4 Wochen?)	Vergleich	80,2	9,6	
	2	79,3	8,3	
	4	76,7	0,5	
	8	78,8	5,3	
	14	79,3	7,6	
Bayferrox 130M (welches 24h oder 4 Wochen?)	Vergleich	66,5	1,07	
	2	65,7	1,02	
	4	66,3	0,58	
	8	65,3	0,42	
	14	66,2	1,13	

* mit dem TCS-Farbmessgerät von BYK-Gardner bestimmt.

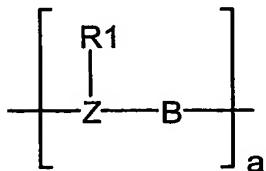
Tabelle IV

Verträglichkeit mit Bindemittel (5% Dispergiermittel, bezogen auf Bindemittel)				
Beispiel	PVA (Mowolith LDM1871)	PU (Alberdingk U 610)	AC (Neocryl XK-90)	SA (Acronal S 559)
Vergleich	mittel	gut	gut	mittel
2	gut	gut	gut	gut
4	gut	gut	gut	gut
8	mittel	gut	gut	mittel
12	gut	gut	gut	gut

Alle in Tabelle IV untersuchten Dispergiermittel sind mit den untersuchten Bindemitteln gut verträglich und zeigen keine negativen Einflüsse auf Glanz, Trocknung oder Wasserbeständigkeit.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Aminoplast-Ether-Copolymere des folgenden Strukturtyps:



wobei

Z eine Aminoplasteinheit auf der Basis eines mit einer reaktiven OR-Gruppe (wobei R eine Alkyl-, Alkylen-, Alkylether-, oder eine Alkylestergruppe, vorzugsweise eine niedere Alkylgruppe z.B. eine Methyl- oder Ethylgruppe bedeutet) substituierten oder unsubstituierten Glykourils darstellt;

B den Rest eines im wesentlichen wasserunlöslichen Polymers, ausgewählt aus Poly-n-butylacrylat, Poly-n-butylmethacrylat, Polyethylacrylat, Polytetrahydrofuran, Polyethylmethacrylat, Polymethylacrylat, Polymethylmethacrylat, einem vorwiegend aliphatischen Polycarbonat oder einem vorwiegend aromatischen Polycarbonat, und besonders bevorzugt aus einem Poly-n-butylmethacrylat oder einem vorwiegend aliphatischen oder aromatischen Polycarbonat mit mindestens zwei funktionellen Gruppen darstellt, die mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren können, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion;

R1 den Rest einer hydrophilen organischen Verbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe darstellt, die unter Ausbildung einer Etherbindung mit der OR-Funktion der Aminoplasteinheit reagieren kann, vorzugsweise mit einer Hydroxylfunktion, und

a mindestens 1 ist.

2. Aminoplast-Ether-Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis R1 : B größer als 1, vorzugsweise etwa 1,5 bis 4 ist.

3. Aminoplast-Ether-Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R1 den Rest von Methylcellulose, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Ethylen/Acrylsäure/Natriumacrylat-Copolymer, Polyalkylglykol, Polyvinylalkohole oder Polyvinylpyrrolidon, bevorzugt den Rest eines methoxyterminierten Polyalkylglykols darstellt.

4. Aminoplast-Ether-Copolymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Seitenkette R1 wasserlöslich und über eine Etherbrücke mit der Zentraleinheit Z verbunden ist.

5. Aminoplast-Ether-Copolymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive OR-Gruppe aus der Gruppe Alkylol, Alkylenol, Alkylolether und/oder Alkyolester ausgewählt ist.

6. Aminoplast-Ether-Copolymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive OR-Gruppe eine Methoxygruppe darstellt.

7. Aminoplast-Ether-Copolymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R1 eine Molmasse von etwa 500 bis 30.000 g/mol, insbesondere etwa 1.000 bis 20.000 g/mol, bevorzugt etwa 1.500 bis 10.000 g/mol aufweist.

8. Aminoplast-Ether-Copolymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass B eine Molmasse von etwa 100 bis 30.000 g/mol, insbesondere von etwa 200 bis 20.000 g/mol, bevorzugt von etwa 300 bis 10.000 g/mol aufweist.

9. Aminoplast-Ether-Copolymere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Gesamt-Molmasse etwa 1.000 bis 100.000 g/mol, insbesondere etwa 2.000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt etwa 2.500 bis 40.000 g/mol beträgt.

10. Verfahren zur Herstellung eines Aminoplast-Ether-Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplaststeinheit Z mit den organischen Verbindungen B und R1, wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert, bzw. mit Präpolymeren hieraus unter saurer Katalyse in Lösung oder ohne Lösemittel zur Reaktion gebracht werden, vorzugsweise in einem Eintopfverfahren.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Eintopfverfahren in 15 bis 35%-iger Lösung bezüglich eingesetzter Monomere (Summe Edukte), insbesondere in 20 bis 30%-iger Lösung bei 70 bis 130°C durchgeführt wird, und nach einer Reaktionszeit von etwa 2 bis 10h, bevorzugt 2,5 bis 8h, ein Neutralisationsmittel, z.B. ein Amin, zugegeben wird, um Molmassen der Copolymeren von etwa 2.000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt etwa 2.500 bis 40.000 g/mol zu erzielen.

12. Aminoplast-Ether-Copolymere, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11.

13. Verwendung eines Aminoplast-Ether-Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder hergestellt nach Anspruch 10 oder 11, als Dispergiermittel oder Stabilisiermittel für Pigmente oder Füllstoffe.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel oder Stabilisiermittel in wässrigen Systemen eingesetzt wird.

15. Verwendung eines Aminoplast-Ether-Copolymers nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder hergestellt nach Anspruch 10 oder 11 zur Viskositätsstabilität von Pigmentpasten, zur Vermeidung von Flokkulation und Aggregation, zur Erhöhung der Farbstärke und/oder zur Verbesserung der Wasserfestigkeit der aus der Paste hergestellten Beschichtung.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoplast-Ether-Copolymer in Farben oder Lacken eingesetzt wird.

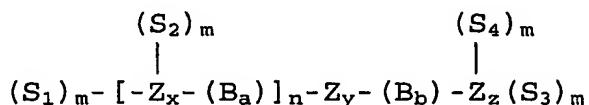
17. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 16 zur Herstellung von Pigmentkonzentraten.

18. Verwendung nach Anspruch 16, wobei das Aminoplast-Ether-Copolymer zusammen mit den zu dispergierenden Pigmenten und/oder Füllstoffen, gegebenenfalls in Gegenwart von organischen Lösemitteln und/oder Wasser, gegebenenfalls mit Bindemitteln und gegebenenfalls mit üblichen Lackhilfsstoffen homogenisiert wird.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 18 zur Herstellung eines Überzugsmittels, wobei ein Bindemittel, gegebenenfalls ein Lösemittel, Pigmente und/oder Füllstoffe, das Ami-

noplast-Ether-Copolymer und gegebenenfalls Hilfsstoffe zusammen dispergiert werden.

20. Verwendung eines wasserlöslichen Ppropfpolymers oder -copolymers vom Strukturtyp



worin (B_a) bis (B_b) gleiche oder voneinander verschiedene, überwiegend unpolare Basis- oder Grundpolymerketten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; Z_x bis Z_z gleiche oder voneinander verschiedene Zentraleinheiten, gegebenenfalls mit freien Valenzen zur Ausbildung einer vernetzten Struktur; (S_1) bis (S_4) gleiche oder voneinander verschiedene polare oder unpolare Seitenketten; $m = 1$ bis 100, vorzugsweise 2 bis 50, insbesondere 2 bis 20, und n eine ganze Zahl von 0 bis 500 bedeuten und die Struktur durch polare Endgruppen abgesättigt ist, als Dispergiermittel oder Stabilisiermittel für Pigmente oder Füllstoffe, zur Viskositätsstabilität von Pigmentpasten, zur Vermeidung von Flokkulation und Aggregation, und/oder zur Erhöhung der Farbstärke sowie der Wasserfestigkeit der aus der Paste hergestellten Beschichtung.

21. Pigmentpaste, enthaltend ein Pigment, ein Lösemittel und ein Aminoplast-Ether-Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 9, hergestellt nach Anspruch 10 oder 11, oder ein Ppropfpolymer oder -copolymer, wie in Anspruch 20 definiert, als Dispergiermittel.

22. Pigmentpaste nach Anspruch 21, enthaltend ein wasserhaltiges Lösemittel und gegebenenfalls ein Co-Lösemittel, einen Entschäumer und/oder ein Netzmittel.

23. Pigmentpaste nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem Aminoplast-Ether-Copolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 9, hergestellt nach Anspruch 10 oder 11, oder dem Ppropfpolymere oder -copolymer, wie in Anspruch 20 definiert, im wesentlichen kein anderes Dispergiermittel enthalten ist.

Fig. 1

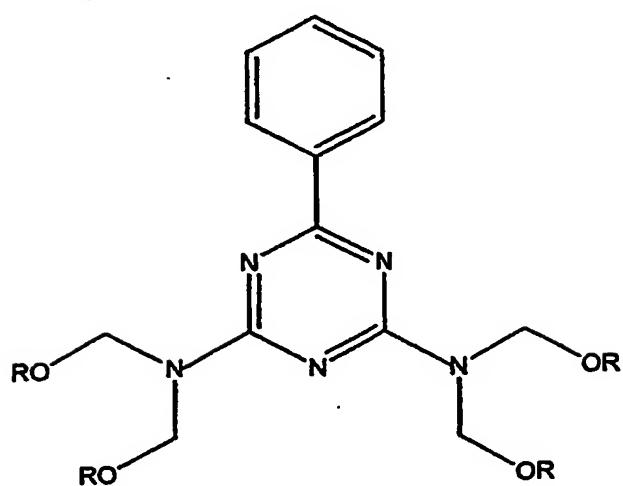
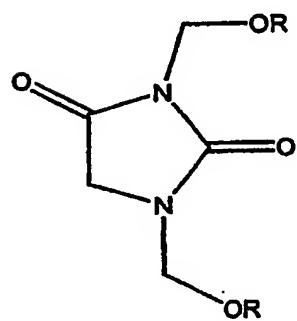
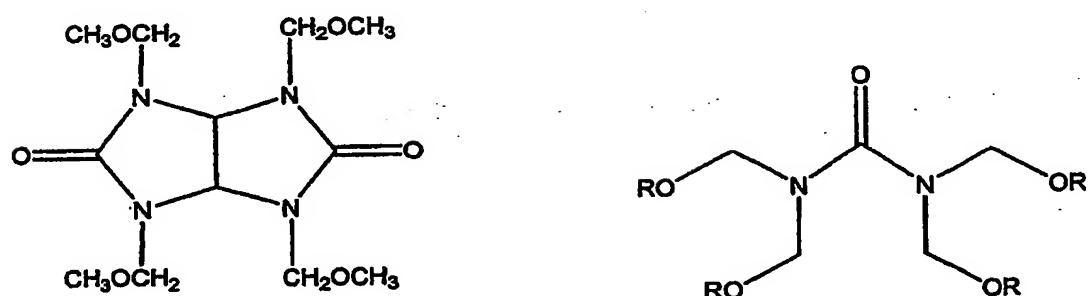
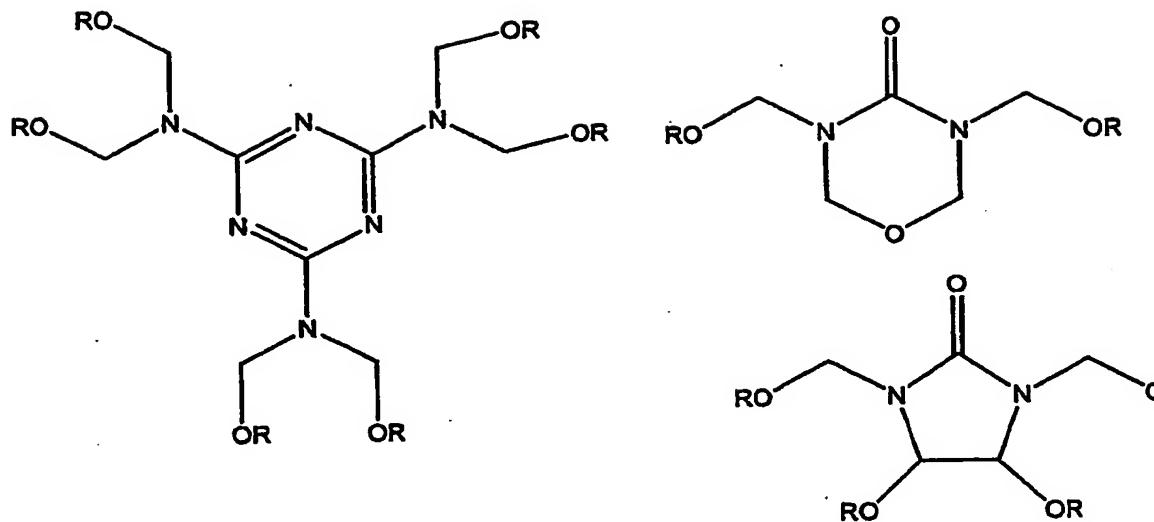


Fig. 2.1

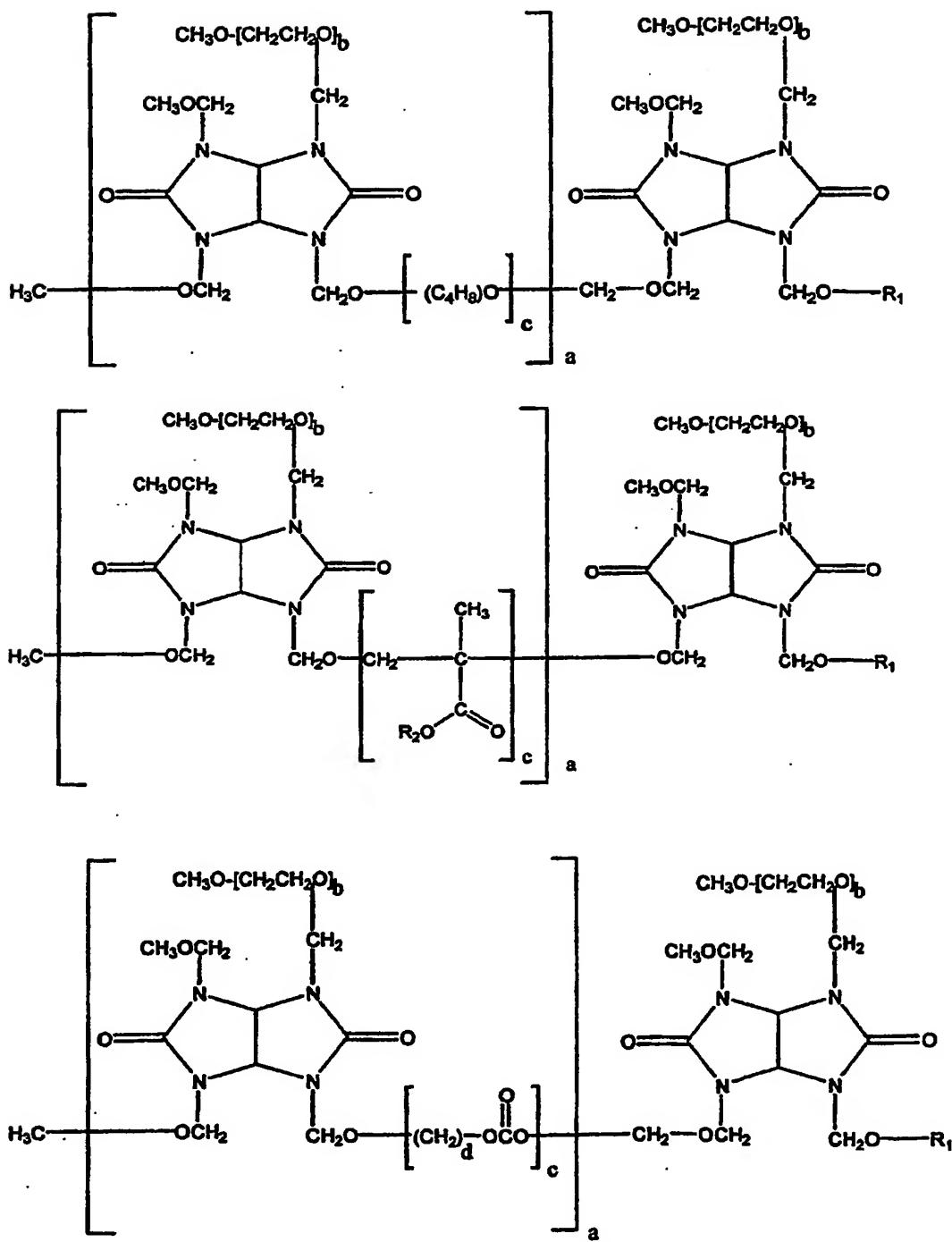


Fig. 2.2

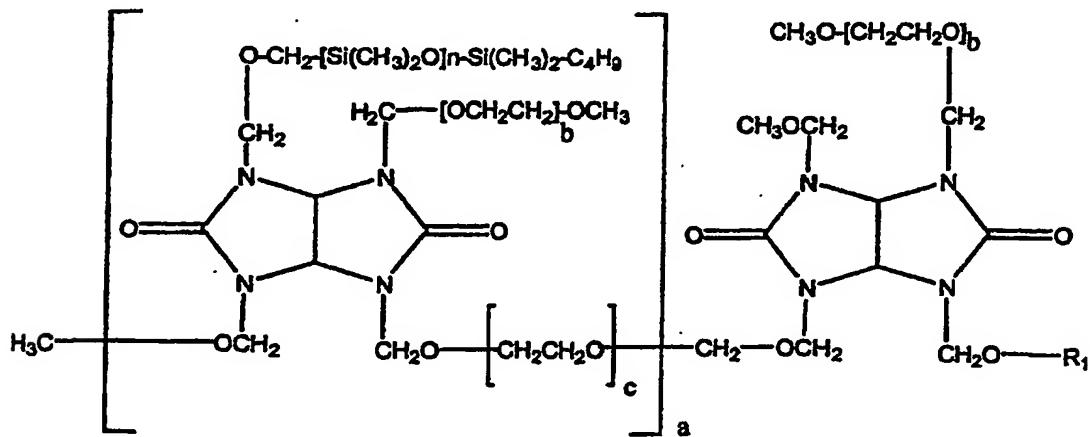
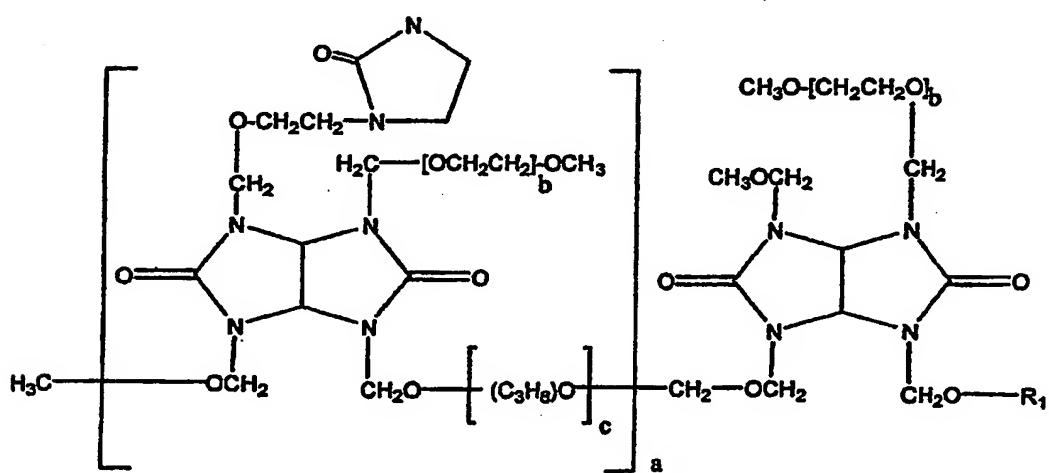
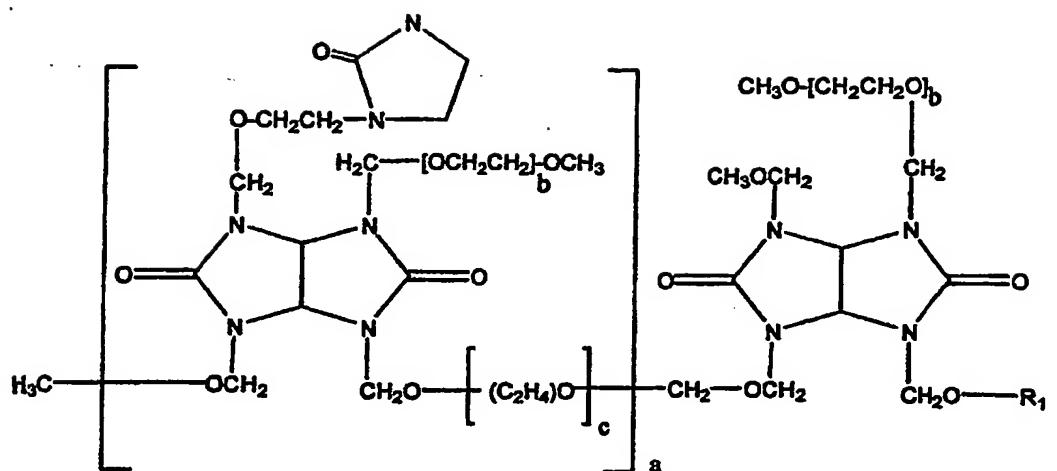
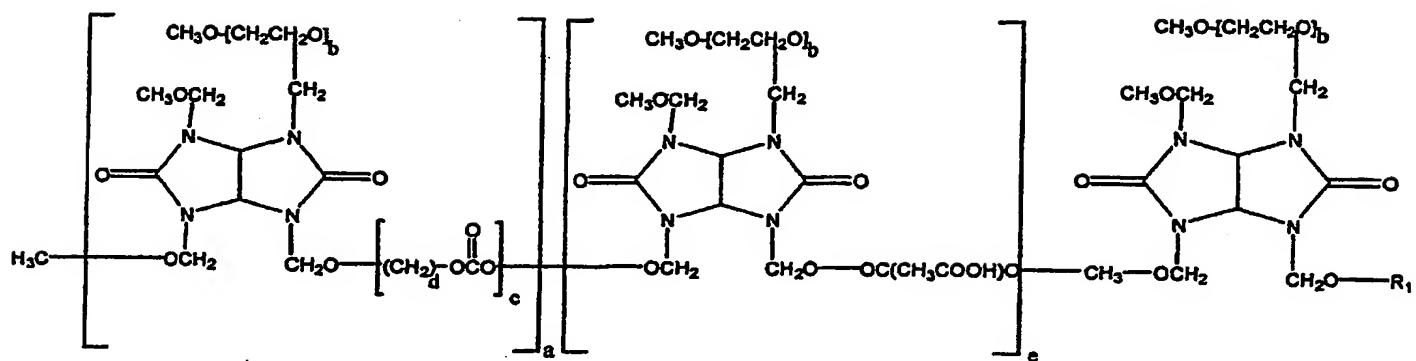


Fig. 2.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EU 02/14419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G12/42 C09B67/00 C09D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09D C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 12712 A (SUD CHEMIE INC) 22 February 2001 (2001-02-22) page 5, line 3 -page 13, paragraph 1 page 15, paragraph 2 -page 19, last paragraph ---	1-23
Y	EP 0 622 378 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 2 November 1994 (1994-11-02) page 2, line 27 -page 5, line 48; claims; examples ---	1-23
Y	EP 0 979 844 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 16 February 2000 (2000-02-16) cited in the application page 2, line 54 -page 6, line 29; claims; examples ---	1-23

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 3 March 2003	Date of mailing of the international search report 17/03/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14419

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 02 12363 A (COUTELLE HELMUT ;DZIWOK KLAUS (DE); KRAEMER INGE (DE); SCHALL NORB) 14 February 2002 (2002-02-14) page 2, last paragraph -page 5, paragraph 3 page 7, last paragraph -page 14, line 9; claims; examples 2-7 -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14419

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0112712	A	22-02-2001	AU EP WO	6639700 A 1208147 A1 0112712 A1	13-03-2001 29-05-2002 22-02-2001
EP 0622378	A	02-11-1994	DE DE EP JP JP US	4314111 A1 59404126 D1 0622378 A1 2690457 B2 6329727 A 5990245 A	03-11-1994 30-10-1997 02-11-1994 10-12-1997 29-11-1994 23-11-1999
EP 0979844	A	16-02-2000	DE DE EP US	19836253 C1 59901597 D1 0979844 A2 6235813 B1	23-12-1999 11-07-2002 16-02-2000 22-05-2001
WO 0212363	A	14-02-2002	DE AU AU WO WO	10038147 A1 7979901 A 8206001 A 0212363 A1 0212387 A1	14-02-2002 18-02-2002 18-02-2002 14-02-2002 14-02-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14419

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G12/42 C09B67/00 C09D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G C09D C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01 12712 A (SUD CHEMIE INC) 22. Februar 2001 (2001-02-22) Seite 5, Zeile 3 -Seite 13, Absatz 1 Seite 15, Absatz 2 -Seite 19, letzter Absatz ---	1-23
Y	EP 0 622 378 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 2. November 1994 (1994-11-02) Seite 2, Zeile 27 -Seite 5, Zeile 48; Ansprüche; Beispiele ---	1-23
Y	EP 0 979 844 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 16. Februar 2000 (2000-02-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 54 -Seite 6, Zeile 29; Ansprüche; Beispiele ---	1-23

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
3. März 2003	17/03/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Otegui Rebollo, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14419

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	WO 02 12363 A (COUTELLE HELMUT ;DZIWOK KLAUS (DE); KRAEMER INGE (DE); SCHALL NORB) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Seite 2, letzter Absatz -Seite 5, Absatz 3 Seite 7, letzter Absatz -Seite 14, Zeile 9; Ansprüche; Beispiele 2-7 -----	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP02/14419

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0112712	A	22-02-2001	AU EP WO	6639700 A 1208147 A1 0112712 A1		13-03-2001 29-05-2002 22-02-2001
EP 0622378	A	02-11-1994	DE DE EP JP JP US	4314111 A1 59404126 D1 0622378 A1 2690457 B2 6329727 A 5990245 A		03-11-1994 30-10-1997 02-11-1994 10-12-1997 29-11-1994 23-11-1999
EP 0979844	A	16-02-2000	DE DE EP US	19836253 C1 59901597 D1 0979844 A2 6235813 B1		23-12-1999 11-07-2002 16-02-2000 22-05-2001
WO 0212363	A	14-02-2002	DE AU AU WO WO	10038147 A1 7979901 A 8206001 A 0212363 A1 0212387 A1		14-02-2002 18-02-2002 18-02-2002 14-02-2002 14-02-2002